

0718235-1



На правах рукописи

**ЛОДОЧНИКОВ ВИТАЛИЙ ГЕННАДЬЕВИЧ**

**Экспериментальное и теоретическое изучение реакций  
циклических  $\alpha$ - димминов и  $\beta$ - димминов  
с галогенангидридами кислот P(III) и P(IV)**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Казань – 2000**

Работа выполнена в лаборатории технологии фосфорорганических соединений Института органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук.

Научные руководители:

доктор химических наук,  
член-корреспондент РАН  
А.Н. Пудовик,

доктор химических наук,  
ведущий научный сотрудник  
А.М. Кибардин

Официальные оппоненты:

доктор химических наук  
профессор В.А. Альфонсов,

доктор химических наук  
профессор В.И. Галкин

Ведущее учреждение:

Казанский государственный  
технологический университет

Защита состоится « 2 » мая 2000 года в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного Совета К 053.29.02 по химическим наукам Казанского государственного университета (г.Казань, ул. Кремлевская, 18, Бутлеровская аудитория).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке КГУ.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18. КГУ, Научная часть.

Автореферат разослан « 2 » мая 2000 г.

Ученый секретарь  
диссертационного Совета  
кандидат химических наук



Н.Р. Федотова

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА  
КФУ



0000947886

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ



**Актуальность темы.** Химия производных трехкоординированного фосфора весьма многообразна и к настоящему времени достаточно хорошо изучена. Показано, что из производных P(III) можно получить фосфорорганические соединения с самой различной структурой и разной координацией атома Р, что прежде всего связано с амбидентным характером производных P(III). Последние способны вступать в гетеролитические химические реакции в качестве нуклеофилов и электрофилов, а также давать продукты циклоприсоединения. Природа образующихся продуктов реакции существенно зависит как от структуры партнеров, так и от условий реакции.

В последние годы все больший интерес исследователей вызывают реакции циклообразования, в ходе которых возникают гетероциклы со связями Р-Э (Э = О, N, S и т.п.), так как эти соединения находят применение в качестве биологически активных веществ, комплексообразователей, присадок к маслам, стабилизаторов полимерных материалов и т.п. Наличие в таких молекулах нескольких реакционных центров позволяет надеяться на открытие новых реакций с их участием в координационной химии, получение неизвестных ранее типов и классов соединений, расширение областей их практического использования.

Не менее важным представляется выявление и объяснение закономерностей реагирования соединений P(III) с азотсодержащими соединениями с использованием современных квантово-химических методов.

В связи с этим исследование реакционной способности соединений P(III) и в определенной мере P(IV) с такими малоизученными соединениями как циклические  $\alpha$ -димины, а также  $\beta$ -димины с целью получения циклических фосфазосоединений является актуальным.

Актуальны и предпринятые в работе попытки теоретического анализа различных направлений реакций ациклических и циклических  $\alpha$ -диминов, имевшие целью приблизиться к пониманию и осознанному выбору условий и реагентов для синтеза конкретных типов структур со связью Р-N.

**Цель исследования.** Экспериментальное и теоретическое изучение реакций двух типов циклических  $\alpha$ -диминов (на основе циклогександиона и дигидропиразина), а так же  $\beta$ -диминов с галогенангидридами кислот P(III) и P(IV), разработка методов синтеза, изучение особенностей строения реагентов, продуктов, возможных интермедиатов в химических реакциях, выработка рекомендаций для оптимизации условий синтеза желаемых структур со связью Р-N.

**Научная новизна.** Впервые изучены реакции N,N'-диалкилциклогександиминов и 5,6-диалкил(дифенил)-2,3-дигидропиразинов с хлорангидридами фосфористых кислот и показано, что эти реакции, в зависимости от природы  $\alpha$ -димиона, фосфорсодержащего реагента, условий эксперимента, приводят к образованию циклических и ациклических структур различного типа со связью Р-N. Разработаны способы получения неизвестных ранее бицик-

лических 1,3,2- диазафосфинданов фосфолоановой ( с диеновой системой в шестичленном циклическом заместителе) и фосфолоановой структур. Получены первые представители 1,4-диаза-7-фосфанорборниленов.

Впервые изучены реакции  $\beta$ -димиона – 2,4-бис(N-метил)пентандимиона с хлорангидридами кислот фосфора(III) и фосфора(IV) в присутствии оснований. Показано, что реакции протекают в мягких условиях с сохранением координации атома фосфора и приводят к образованию новых шестичленных циклических структур - 1,3,2-диазафосфоринов.

Теоретически изучена таутомерия синтезированных и ряда модельных димионов и выявлено влияние таутомерного равновесия исходных димионов на тепловые эффекты их реакций с галогенангидридами кислот трехвалентного фосфора.

В рамках полуэмпирического квантово-химического метода РМЗ рассчитаны и проанализированы значения энергий, характеристики электронной и пространственной структуры циклических и ациклических димионов, галогенидов кислот Р(III) и Р(IV), устойчивых продуктов N-фосфорилирования и некоторых возможных промежуточных структур. Сделан вывод о термодинамическом контроле продуктов реакций фосфорилирования  $\alpha$ - и  $\beta$ -димионов. Показана возможность прогнозирования направления реакций  $\alpha$ - и  $\beta$ -димионов с галогенангидридами кислот Р(III) и Р(IV), оценки вероятности образования тех или иных промежуточных структур в зависимости от строения реагентов и условий реакции с помощью предварительных квантово-химических расчетов.

**Практическая значимость работы.** Показаны богатые синтетические возможности получения Р-N-содержащих моно- и бициклических соединений на основе хлорангидридов кислот трех- и четырехкоординированного атома фосфора и циклических  $\alpha$ -димионов. Среди большого числа синтезированных новых ФОС весьма вероятно обнаружение соединений с высокой биологической активностью.

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались и обсуждались на итоговых годовых научных конференциях Казанского научного центра РАН (Казань, 1995 - 1999), XI, XIV, XV Международных конференциях по химии фосфора (Казань, 1996; Цинциннати, 1998; Киев, 1999), Конференции молодых ученых (С.-Петербург, 1999).

**Публикации.** Основное содержание диссертации изложено в 10 публикациях, среди которых 4 статьи и 6 тезисов докладов.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация изложена на 113 страницах машинописного текста, включает 9 таблиц и библиографию из 117 ссылок. Работа состоит из 4 глав, выводов и списка литературы. Первая глава представляет собой литературный обзор реакций хлорангидридов кислот Р(III) и Р(IV) с иминами и ациклическими  $\alpha$ -димионами. Во второй главе представлены результаты собственных экспериментальных исследований реакций циклических  $\alpha$ -димионов и  $\beta$ -димионов с производными кислот Р(III) и Р(IV), описано строение реагентов и продуктов реакций, приведены возможные схемы процессов. В третьей главе обсуждаются результаты теоретического исследования строения и реакционной способности  $\alpha$ - и



$\beta$ -дииминов с хлорангидридами кислот P(III) и P(IV). Четвертая глава посвящена описанию экспериментов.

## Основное содержание работы

### Реакции хлорангидридов кислот трехвалентного атома фосфора с $N,N'$ -диалкилциклогександииминами

$\alpha$ -Диимины на основе циклогександиона с экзоциклической системой сопряженных двойных связей C=N могут существовать в виде трех таутомерных форм (а-в)

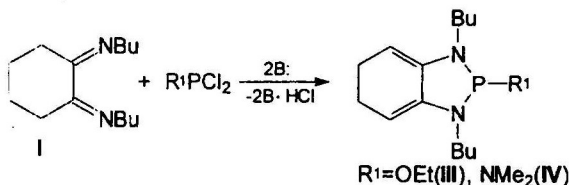


R = Bu(I), Me(II)

Согласно данным ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , ИК-спектроскопии, в растворах присутствуют все три таутомерные формы циклогександиимина I, каждая из которых в принципе может принимать участие в реакциях с галогенангидридами кислот P(III).

В соответствии с предположениями,  $N,N'$ -дибутилциклогександиимин I оказался склонным к реакциям циклообразования с галогенангидридами кислот P(III). Однако, в отличие от изученных ранее ациклических дииминов, эти реакции оказались более чувствительными к присутствию или отсутствию основания и, кроме того, для циклогександииминов более характерными оказались не диазафосфолоновые, а диазафосфолановые структуры.

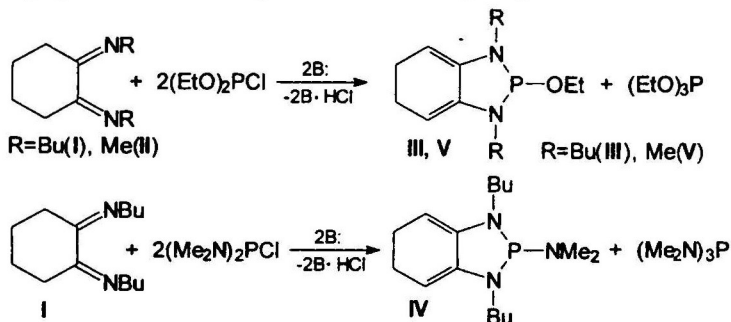
При взаимодействии диимина I с этилдихлорфосфитом и диметиламидоди хлорфосфитом в присутствии основания (соотношение 1:1:2) в мягких условиях образуются производные 1,3,2-диазафосфолана (III и IV, соответственно):



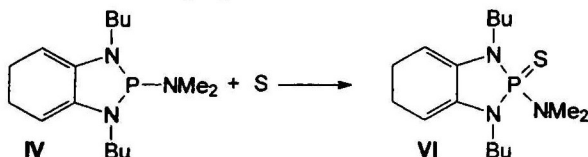
В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  соединений III и IV присутствует по одному сигналу с  $\delta_{\text{P}}$  107 м.д. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  обоих соединений кроме сигналов, соответствующих резонансу протонов бутильных групп, содержатся узкие мультиплеты с центрами 2.24 (III) и 2.29 м.д. (IV) и уширенные сигналы с  $\delta$  4.43 (III) и 4.38 м.д. (IV) (метиленовые и метиновые протоны циклогексанового кольца, соответственно). В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения III содержится триплет с центром  $\delta$  1.03 м.д. и дублет кватетов метиленовых протонов этоксиальной группы, а в спектре IV дублет сигналов N-метиловых протонов с  $\delta$  2.42 м.д. ( $^3J_{\text{PH}}$  8 Гц). В ИК-спектре диаза-

фосфолана III имеются полосы поглощения с  $\nu$  1030  $\text{см}^{-1}$  (колебания P-O-C);  $\nu$  1615 (с.) и  $\nu$  1670  $\text{см}^{-1}$  (сл.), характеризующие сопряженную систему двойных связей циклогексадиенового кольца;  $\nu$  3040  $\text{см}^{-1}$ , отвечающие за валентные колебания C-H связи при  $sp^2$ -гибридизованном атоме углерода. ИК-Спектр соединения IV подобен спектру III. Состав и строение диазафосфолана III подтверждены также данными масс-спектрометрии высокого разрешения.

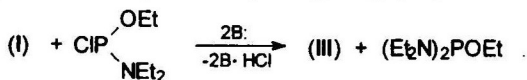
Аналогичные продукты были выделены из реакций дииминов I и II с монохлорфосфитами в присутствии основания при соотношении исходных реагентов 1:2:2



2-Аминофосфолан IV легко подвергается тионированию, превращаясь в 2-диметиламино-2-тио-1,3,2-диазафосфолан VI:

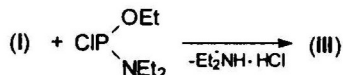


При взаимодействии диимина I с О-этил-N,N-диэтиламинохлорфосфитом в присутствии основания (1:1:2) образуется исключительно 2-этоксидиазафосфолан III и смешанный амидоэфир фосфористой кислоты, О-этилтетраэтилдиамидофосфит:

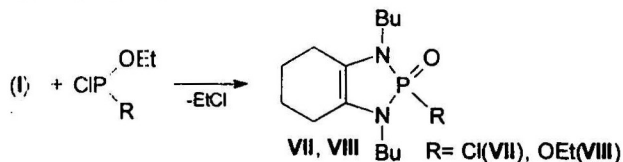


Все реакции протекают в растворах (бензол или эфир) при температурах ниже комнатной.

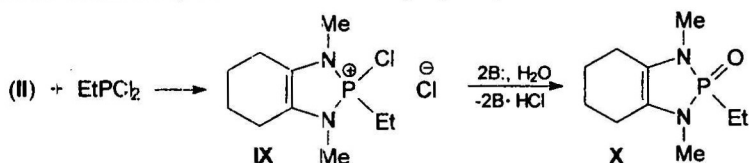
В отсутствие основания  $\alpha$ -диимины дают с галогенангидридами кислот P(III) разные циклические продукты, в зависимости от природы фосфорсодержащего реагента. Смешанный О-этил-N,N-диэтиламинохлорфосфит образует с диимином I тот же продукт III, что и в отсутствие основания (выделен также солянокислый диэтиламин).



Реакции циклогександимина I с этилди- и диэтилхлорфосфитами при соотношении реагентов 1:1 и в отсутствие триэтиламина дают соединения четырехкоординированного фосфора – диазафосфолены VII и VIII:



Реакция с этилди-хлорфосфиним в отсутствие триэтиламина приводит к образованию фосфониевой соли IX, которая была выделена и охарактеризована. Гидролиз этой соли в присутствии основания привел к 1,3,2-диазаоксофосфолену X:

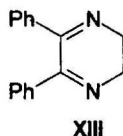
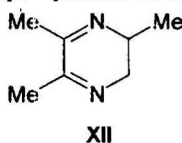
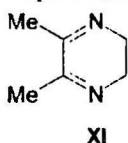


Оксодиазафосфоленовые структуры VII, VIII, X охарактеризованы с помощью ИК-, ЯМР  $^1H$ - и  $^{31}P$ -спектроскопии. В спектрах ЯМР  $^{31}P$  присутствуют сигналы с  $\delta_r$  м.д.: 25 (VII); 18.9 (VIII); 44.4 (X); в спектрах ЯМР  $^1H$  имеются сигналы метиленовых и метильных протонов всех присутствующих групп, но отсутствуют сигналы метиновых протонов углеводородного циклического фрагмента, характерные для диазафосфолановых структур. Наиболее важные ИК-спектральные характеристики,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1230-1240 ( $P=O$ ) и 1675-1680 ( $C=C$ ).

Таким образом, изучение взаимодействия циклогександиминов с хлорангидридами кислот трехвалентного фосфора показало, что реакции могут протекать с образованием различных типов циклических (бициклических) соединений в зависимости от наличия или отсутствия в реакционной смеси основания. В присутствии основания получаются 1,3,2-диазафосфоланы с циклогексидиеновым фрагментом, в отсутствие основания выделены бициклические 1,3,2-диазафосфолены с четырехкоординированным атомом фосфора.

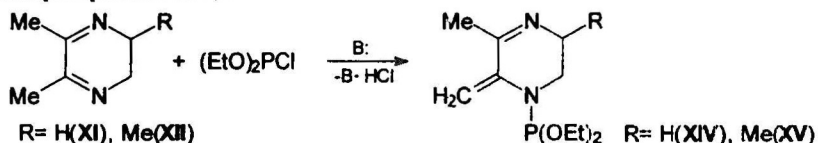
### Фосфорилирование 2,3-дигидропиазинов хлорангидридами кислот P(III)

Иной характер реакционной способности был обнаружен у циклических  $\alpha$ -диминов другого типа – производных 2,3-дигидропиазинов XI–XIII:



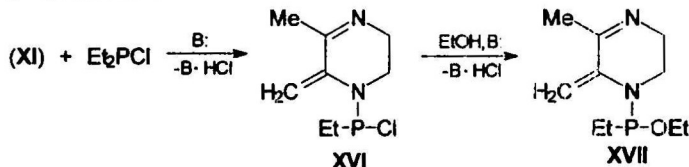
В отличие от дииминов I и II, диимины XI-XIII содержат эндоциклическую систему сопряженных связей C=N; кроме того, диимин XIII, в отличие от дииминов XI и XII, не способен к имино-енаминной таутомерии.

Взаимодействие дигидропирозинов XI и XII с диэтилхлорфосфитом протекает в мягких условиях (бензол либо эфир, 0-5°C) и приводит к образованию N-фосфорилированных тетрагидропирозинов XIV, XV:



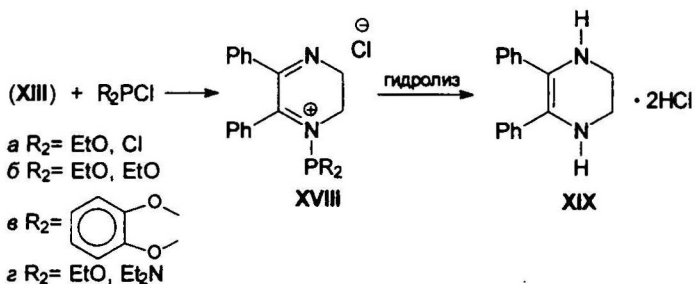
Реакция несимметричного дииминов XII не является региоселективной. В обоих случаях получается лишь продукты монофосфорилирования XIV и XV даже в присутствии избытка фосфорилирующего реагента.

Аналогично диэтилхлорфосфиту реагирует с дииминовыми XI и XII и этилдихлорфосфин. Образующийся в результате взаимодействия хлорфосфонит XVI из-за наличия связи P-Cl является гидролитически неустойчивым соединением, поэтому реакционная смесь была обработана эквимольным количеством этилового спирта и из нее был выделен и охарактеризован этилфосфонит XVII:



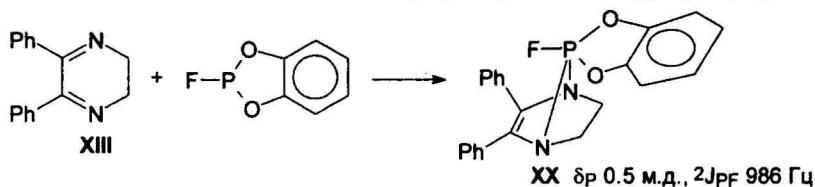
В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  соединений XIV-XVII присутствуют сигналы,  $\delta_{\text{P}}$ , м.д.: 131 (XIV), 130 (XV), 136 (XVII); ЯМР  $^1\text{H}$ -спектры,  $\delta$ , м.д.: сигналы  $\text{CH}_3\text{-C=}$ : 2.31 (XIV) 2.27 (XV), 2.30 (XVII); уширенные сигналы неэквивалентных экзо-метиленовых протонов  $\text{H}_2\text{C=}$ : 4.87 и 5.10 (XIV); 4.78 и 5.03 (XV); 4.88 и 5.23 (XVII) и др. ИК-спектры,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1060 (P-O-C); 1590, 1625 (C=N, C=C). Соединения охарактеризованы также с помощью масс-спектров.

Реакции дигидропирозина XIII с хлорангидридами кислот трехвалентного фосфора протекают в тех же условиях с образованием на первой стадии иммониевых (иминиевых) солей XVIII (в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционных смесей присутствуют сигналы в области 125-150 м.д.). При попытке их выделения и очистке они быстро гидролизуются, давая гидрохлорид дифенилтетрагидропирозина XIX:

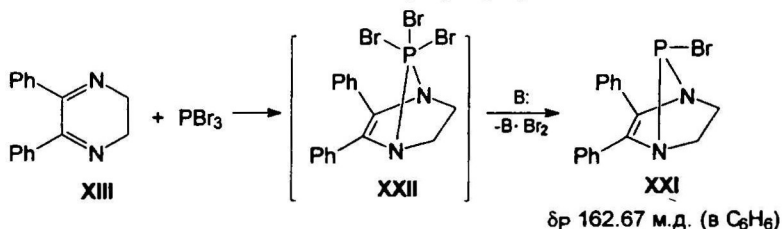


Лишь в реакции дигидропиразина XIII с пирокатехинхлорфосфитом иммониевая соль XVIIIb была выделена и охарактеризована.

Среди изученных реакций нам удалось обнаружить и такие, которые можно рассматривать как реакции [4+1]-циклоприсоединения. Это реакции 2,3-дифенил-5,6-дигидропиразина XVIII с пирокатехинфторфосфитом и трехбромистым фосфором. В первой из них образуется 2,3-дифенил-1,4-диаза-7-(фторо-о-фенилендиокса)фосфанорборнилен XX:



который был нами выделен и охарактеризован. Во второй реакции в присутствии основания образуется 7-бromo-2,3-дифенил-1,4-диаза-7-фосфанорборнилен XXI:

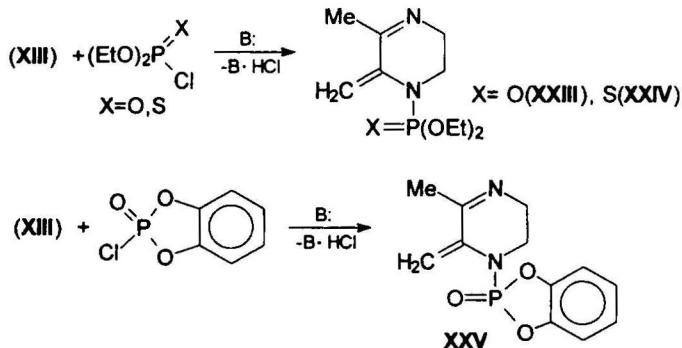


Полученный продукт, скорее всего, также образовался при распаде первоначально возникающего фосфорана XXII или квазифосфониевой соли.

### Реакции циклических α-диимinov с хлорангидридами кислот P(IV) и алкилфосфористыми кислотами

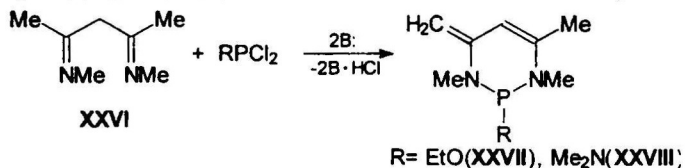
В отличие от ациклических α-диимinov, инертных по отношению к хлорангидридам кислот четырехкоординированного фосфора, циклические диимины ряда дигидропиразина в

присутствии основания образуют с диэтилхлорфосфатом, диэтилхлортиофосфатом и пирокатехинхлорфосфатом продукты монофосфорилирования **XXIII**, **XXIV** и **XXV**:



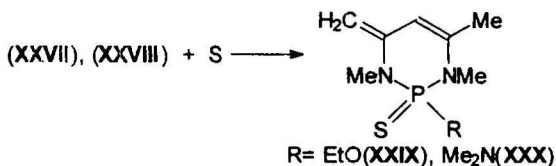
### Реакции 2,4-бис(N-метил)пентандиимина с дихлорангидридами кислот P(III) и P(IV)

В отличие от изученных ранее ациклических  $\alpha$ -дииминов, образующих с дихлорангидридами кислот P(III) пятичленные гетероциклы – диазафосфолены или диазафосфоланы, от  $\beta$ -дииминов можно было ожидать образования шестичленных гетероциклов со связями фосфор-азот. И действительно, 2,4-бис(N-метил)пентандиимин XXVI с этилдихлор- и диметиламидодихлорфосфитами в присутствии основания, в мягких условиях (растворитель, 0–5°C) образует 1,3,2-диазафосфоринаны XXVII и XXVIII соответственно):

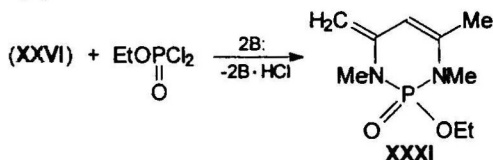


Соединения XXVII и XXVIII охарактеризованы с помощью спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  и ИК. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  диазафосфоринов XXVII и XXVIII сигнал метильной группы при атоме углерода проявляется в области 1.62-2.03 м.д. в виде синглета; N-метильные протоны резонируют в области 2.43-2.86 м.д. в виде дублетов; неэквивалентные экзоциклические метиленовые протоны резонируют в области 3.18-3.55 м.д.; эндоциклический метиловый протон дает уширенный сигнал в области 5.10-5.53 м.д. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$ , м.д.: 101 (XXVII) и 87.9 (XXVIII). ИК-спектры,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1050 (P-O-Alk) (XXVII); 1580, 1615-1630 (C=C); 3040, 3050 ( $=\text{CH}$ ,  $=\text{CH}_2$ ) для обоих диазафосфоринов.

1,3,2-Диазафосфины XXVII и XXVIII хорошо тионируются, давая соответствующие тиофосфаты XXIX и XXX:



С этилдихлорфосфатом  $\beta$ -диимин XVI в присутствии основания образует 2-окс-1,3,2-дiazафосфорин XXXI:



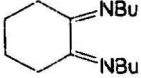
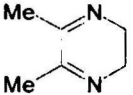
### Теоретическое исследование реакций $\alpha$ - и $\beta$ -дииминов с галогенангидридами кислот P(III)

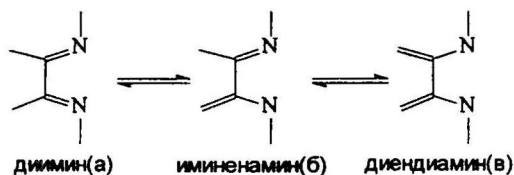
Для объяснения различий в ходе реакций дииминов с соединениями трех- и четырех-координированного атома фосфора и прогнозирования наиболее вероятных направлений конкретных реагентов в тех или иных условиях мы рассчитали устойчивость реагентов, продуктов, а так же возможных интермедиатов полумпирическим квантово-химическим методом РМЗ с полной оптимизацией геометрии.

### Строение $\alpha$ - и $\beta$ -дииминов.

Согласно расчетам, наиболее устойчивой таутомерной формой  $\alpha$ -дииминов является дииминная; иминсенаминная и дисдиминовая формы уступают первой (табл.1):

**Табл.1** Энтальпии образования таутомерных форм  $\alpha$ -дииминов  $\Delta H_f^\circ$  (кДж/моль) по данным полумпирических (РМЗ) квантово-химических расчетов.

Диимин	$\Delta H_f^\circ$ (A)	$\Delta H_f^\circ$ (B)	$\Delta H_f^\circ$ (C)
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{NBu})=\text{C}(\text{NBu})-\text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{NBu})=\text{C}(\text{NBu})-\text{H}_3\text{C} \end{array}$	-80.5	-51.8	-25.6
	-89.3	-71.4	-74.4
 III	65.1	99.4	133.3



При этом разница в устойчивости таутомерных форм в дииминах на основе циклогексана меньше, чем в ациклических дииминах; наибольшие различия характеризуют таутомерные формы диаминов пиразинового ряда.

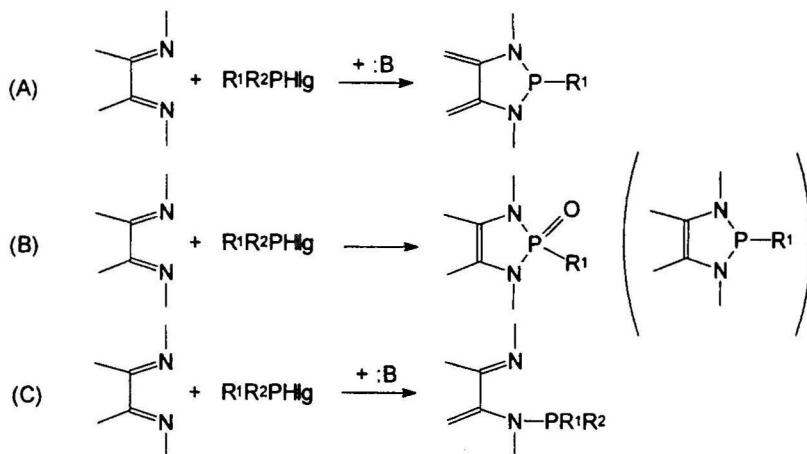
Ациклические диимины с алкильным заместителем у всех атомов сопряженной системы характеризуются почти ортогональными конформациями ( $\Theta_{\text{NCCN}} \sim 90^\circ$ ). N,N'-Диалкилциклогександиимины характеризуются несколько более уплощенной системой ( $\Theta_{\text{NCCN}} \sim 50^\circ$ ). 2,3-Дигидропиразины являются почти плоскими. Поэтому из чисто конформационных соображений в приближении изолированной молекулы (и энтальпийном приближении) наиболее склонными к согласованному циклоприсоединению должны быть  $\alpha$ -диимины с эндоциклическими двойными связями, а  $\alpha$ -диимины с экзоциклическими двойными связями должны реагировать эффективней, чем ациклические  $\alpha$ -диимины.

Во всех  $\alpha$ -дииминах атомы азота заряжены отрицательно, причем величины зарядов невелики и в циклических и ациклических дииминах мало отличаются друг от друга. Энергии ВЗМО  $\alpha$ -дииминов разного типа также близки, а энергии НСМО больше меняются с изменением структуры этих соединений. В целом  $\alpha$ -диимины, по данным расчетов, должны выполнять функции доноров (нуклеофилов) в реакциях, контролируемых зарядом, и могут выполнять и донорные, и акцепторные функции в орбитально-контролируемых реакциях. Последнее немаловажно для понимания механизмов взаимодействий дииминов с галогенангидридами P(III), которые, как известно, бифильны.

### Тепловые эффекты реакций $\alpha$ -дииминов с галогенангидридами кислот P(III)

Главной задачей теоретической части исследования мы считали выяснение причин образования тех или иных продуктов реакций  $\alpha$ -дииминов с галогенангидридами кислот P(III). При этом мы уделили главное внимание термодинамическому аспекту различных, реально зафиксированных направлений реакций, которые можно кратко суммировать в виде следующей схемы:





Расчеты показали, что выделенные в экспериментальных условиях продукты практически всегда являются результатом термодинамически наиболее выгодных реакций. А именно: образование циклических структур диазафосфоланового или диазафосфоленового типа выгодно (реакции экзотермичны или слабо эндотермичны) для ациклических дииминов и дииминов на основе циклогексана и невыгодно (реакции сильно эндотермичны) для дииминов пиразинового ряда. Для последних термодинамически невыгодно и реагирование по схеме (C) - образование продуктов фосфорилирования без замыкания цикла, но все же абсолютные значения эндо-эффектов реакций этого типа для них значительно меньше, чем для обеих реакций циклообразования.

Образование структур диазафосфоланового типа с экзоциклической диеновой системой связей (тип A) содействуют основания, ей благоприятствует так же большая склонность дииминов I и II к таутомерным превращениям. На тепловой эффект реакции заметно влияет природа фосфорсодержащего реагента: реакции с  $PBrg$  существенно более выгодны, чем с  $PCl_3$ ; реакции с дигалогенангидридами выгоднее реакций с аналогичными моногалогенангидридами; реакции фосфинов более экзотермичны (или менее эндотермичны), чем реакции с фосфитами и т.д.

Образование структур типа (B) (оксодиазафосфоленовые или диазафосфоленовые) выгодно в отсутствии основания при использовании в качестве реагентов диэтилхлор- и этилдихлорфосфитов, а так же смешанного диэтиламидоэтилхлорфосфита. Образование этих структур из этилдихлорфосфита содействует гидролиз первичных продуктов в присутствии основания.

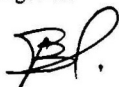
Расчеты позволили также понять некоторые особенности проведенных экспериментов и оценить вероятность возникновения тех или иных промежуточных структур в ходе реакций.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Экспериментально и теоретически изучено взаимодействие галогенангидридов кислот P(III) и P(IV) с  $\beta$ -дииминами и циклическими  $\alpha$ -дииминами, содержащими эндо- и экзо-циклические связи C=N. Разработаны способы получения неизвестных ранее циклических и бициклических соединений со связями фосфор-азот: шестичленных 1,3,2-диазафосфоринов, 1,3,2-диазафосфинданов фосфолоановой (с диеновой системой в шестичленном циклическом заместителе) и фосфолоановой структур.
2. N,N'-Диалкилциклогександиимины (системы с экзо-циклической системой сопряженных связей C=N) в присутствии оснований дают с хлоридами P(III) 5,6-дигидро-1,3,2-диазафосфинданы (фосфоланы), в отсутствие оснований образуются преимущественно 4,5,6,7-тетрагидро-2-оксо-1,3,2-диазафосфиндазы (фосфолены).
3. В отличие от ациклических  $\alpha$ -дииминов и дииминов циклогексанового ряда, для 2,3-диалкил-5,6-дигидропиперазинов, содержащих эндоциклическую систему сопряженных связей C=N, образование циклических структур с галогенидами кислот трехвалентного фосфора не характерно. С хлорфосфитами и хлорфосфатами они образуют ациклические продукты N-фосфорилирования по одной связи C=N.
4. При взаимодействии 2,3-дифенил-5,6-дигидропиперазинов с трехбромистым фосфором и о-фенилендиоксафторфосфитом впервые получены бициклические продукты со связями P-N в центральном фрагменте - 1,4-диаза-7- фосфанорборнилены, т.е. осуществлена реакция [ 4+1 ] циклоприсоединения.
5. Взаимодействие 2,4-бис(N-метил)пентандиимина ( $\beta$ -диимина) с дихлорангидридами кислот P(III) и P(IV) в присутствии основания приводит к образованию новых шестичленных циклических структур со связями фосфор – азот - 6-метилен-1,2,3,6-тетрагидро-1,3,2-диазафосфоринов.
6. Квантово-химические расчеты полуэмпирическим методом PM3 устойчивости реагентов и продуктов различных реакций с участием циклических и ациклических дииминов с галогенангидридами кислот P(III) и P(IV) показали, что выделенные продукты являются результатом термодинамически наиболее выгодных реакций. Охарактеризовано влияние таутомерного равновесия исходных дииминов на тепловые эффекты реакций. Показана возможность прогнозирования направления реакций  $\alpha$ - и  $\beta$ -дииминов с галогенангидридами кислот P(III) и P(IV), оценок вероятности образования тех или иных промежуточных структур в зависимости от строения реагентов и условий реакции с помощью предварительных квантово-химических расчетов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Silylenamines from imines and diimines. Synthesis and reactions with phosphorus (III) and organic acid chlorides/ A.M.Kibardin, T.V.Gryaznova, A.N.Pudovik, V.G.Lodochnikov, L.K.Kibardina //XI International Symposium on Phosphorus Chemistry. St.Petersburg, May, 1995, Abstracts, P. 135-136.
2. Reactions of chloroanhydrides of tricoordinated phosphorus acids with cyclic  $\alpha$ -diimines./ Gryaznova T.V., Lodochnikov V.G., Kibardin A.M., Pudovik A.N.// XI International conference on chemistry of phosphorus compounds. Kazan. Russia. September 8-13, 1996. Abstracts of posters. 1996. P25. P. 114.
3. Interaction of cyclohexanediimines with phosphorus (III) chlorides./ Kibardin A.M., Gryaznov P.I., Gryaznova T.V., Lodochnikov V.G.// XIV-th International Conference on Phosphorus Chemistry (ICPC).Cincinnati. Ohio. USA. July 12-17, 1998. Abstracts, P. 109.
4. Диазафосфины на основе 2,4-бис(N-метил)пентандиимина и дихлорангидридов кислот фосфора./ П.И.Грязнов, Т.И.Володина, В.Г.Лодочников, Т.В.Грязнова, А.М.Кибардин.// Ж. общ. химии. 1999. Т.69. Вып.6. С.920-922.
5. Фосфорилирование 2,3-дигидротиазинов хлорангидридами кислот фосфора./ В.Г.Лодочников, Т.В.Грязнова, П.И.Грязнов, Р.З.Мусин, А.М.Кибардин.// Ж. общ. химии. 1999 Т.69. Вып 12 С.1970-1974.
6. О таутомерии дииминов как возможной причине различий в их реакционной способности./ Шагидуллин Р.Р., ЧмUTOва Г.А., Аввакумова Л.В., Грязнова Т.В., Лодочников В.Г., Грязнов П.И., Мусин Р.З., Кибардин А.М.// Тезисы докладов 2-ой международной конференции молодых ученых "Актуальные тенденции в органическом синтезе на пороге новой эры". г.Санкт-Петербург. Россия. 28-30 июня 1999 г. С.221
7. Reactions of cyclohexanediimines and dihydropyrazines with the P(III) acid halogenanhydrides./ V.G.Lodochnikov, T.V.Gryaznova, P.I.Gryaznov, A.M.Kibardin // XII International conference on chemistry of phosphorus compounds. (ICPC-XII). Kiev. Ukraine. August 23-27, 1999 Abstracts. P.96.
8. Theoretical study of the reactions of  $\alpha$ -diimines with the P(III) acids halogenanhydrides./ G.A.ChmUTOva, V.G.Lodochnikov, T.V.Gryaznova, P.I.Gryaznov, A.M.Kibardin // XII International conference on chemistry of phosphorus compounds. (ICPC-XII). Kiev. Ukraine. August 23-27, 1999. Abstracts. P.56.
9. Взаимодействие N,N'-диалкилциклогександииминов с хлорангидридами кислот трехвалентного фосфора./ Лодочников В.Г., Грязнова Т.В., Грязнов П.И., Мусин Р.З., Кибардин А.М.// Ж.общ. химии. 2001. Т.71. (в печати). Регистрационный №9603.
10. Теоретическое изучение реакций  $\alpha$ -дииминов с галогенангидридами кислот трехвалентного фосфора полужемпирическими методами квантовой химии./ ЧмUTOва Г.А., Лодочников В.Г., Грязнова Т.В., Грязнов П.И., Кибардин А.М.//Ж.общ. химии (в печати). Регистрационный №0328.



2-00

Лицензия № 0307 от 8.06.2000

---

Отпечатано с готового оригинал-макета. Печать RISO.

Бумага офсет №1. Формат 60\*84 1/16.

Объем 1.0 п.л. Тираж 100 экз. Заказ 15.

---

Отпечатано на полиграфическом участке издательства «Экоцентр»,  
г. Казань, ул. Кремлевская, 18.